

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-050007

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C09D183/06
C08L 83/06
G02F 1/136
H01L 21/316
H05K 3/46

(21)Application number : 09-213344

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

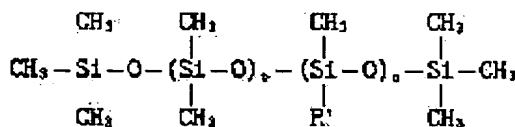
(22)Date of filing : 07.08.1997

(72)Inventor : NAKAJIMA AKIRA
INOUE KAZUAKI
TOUNAI ATSUSHI
KOMATSU MICHIO**(54) COATING LIQUID FOR FORMING LOW-PERMITTIVITY SILICA-BASED COATING FILM AND SUBSTRATE WITH COATING FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject coating liquid, having a low relative permittivity and excellent in adhesion to surfaces to be coated, mechanical strength and chemical resistance such as alkali resistance by including a reactional product of a polyether-modified silicone oil with a hydrolyze of an alkoxysilane or the like.

SOLUTION: This coating liquid is obtained by including a reactional product prepared by mixing (A) a polyether-modified silicone oil preferably represented by the formula $[R' \text{ is } O(R_2-O)_aR_1, \text{ } \epsilon(R_2-\epsilon)_a(R_3-\epsilon)_bR_1 \text{ } \{R_1 \text{ is H, a 1-8C hydrocarbon or the like; } R_2 \text{ and } R_3 \text{ are each a 1-8C hydrocarbon; (a) and (b) are each an integer}\}$ or the like] with (B) a hydrolyzate of an alkoxysilane represented by the formula $X_nSi(OR)^{4-n}$ [X is H, F, a 1-8C alkyl or the like; R is a 1-8C alkyl, an aryl or the like; (n) is 0-3] or a halogenated silane represented by the formula $X_nSiX'^{4-n}$ (X' is chlorine or bromine) and then preferably heat-treating the resultant mixture at $\leq 80^\circ\text{C}$ for 0.5-3 hr.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-50007

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 D 183/06		C 0 9 D 183/06
C 0 8 L 83/06		C 0 8 L 83/06
G 0 2 F 1/136	5 0 0	G 0 2 F 1/136 5 0 0
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316 G
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46 T
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)		

(21) 出願番号	特願平9-213344	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月7日	(72) 発明者	中 島 昭 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	井 上 一 昭 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	藤 内 篤 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 俊一郎 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および被膜付基材

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が低く、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れるとともに、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、かつ被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液を提供すること。

【解決手段】 (i) ポリエーテル変性シリコーンオイルと、(ii) $X_n Si(OR)_{4-n}$ で表されるアルコキシシランまたは $X_n SiX'_{4-n}$ で表されるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。(Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、Rは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、X'は塩素原子、臭素原子を示し、nは0～3の整数である。)

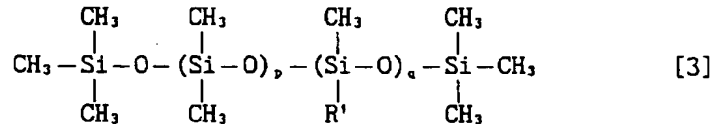
【特許請求の範囲】

【請求項1】(i)ポリエーテル変性シリコンオイルと、

(ii)下記一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは下記一般式[2]で表されるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8*10



(式中、R'は、 $-O(R_1-O)_a R_1$ 、 $-O(R_1-O)_a (R_1-O)_b R_1$ 、 $-O-(R_1-O)_c R_1$ 、 $-R_1 NHCH_2 CH(OH)CH_2 (O-R_1)_d OR_1$ で表される基を示し、 R_1 は水素原子または炭素数1～8の炭化水素基であり、 $R_2 \sim R_4$ は炭素数1～8の炭化水素基であり、a,b,cおよびdは整数である。)

【請求項3】請求項1または2に記載の塗布液を用いて形成された比誘電率が3以下の低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴とする被膜付基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、比誘電率が低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れるとともに、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液に関する。また本発明は、このような低誘電率シリカ系被膜が形成された被膜付基材に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】低誘電率シリカ系被膜を形成する塗布液は、たとえば半導体装置あるいは液晶表示装置などに用いられる。

【0003】半導体装置では、半導体装置の高集積化に伴い、多層配線を有する半導体装置では、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間を絶縁するために、層間絶縁膜が設けられている。

【0004】半導体基板上に金属配線層などを設けると、金属配線層などによって半導体基板上に凹凸が生じ、この凹凸面上にさらに金属配線層などを形成しようとしても、凹凸段差で断線が生じることがある。また、微細なパターンを形成するためのレジストの露光焦点深度の範囲より凹凸段差が大きいと微細なパターンが形成できないこともある。このため、上記層間絶縁膜および各種素子によって生じた凹凸面を高度に平坦化することが必要である。

*のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、Rは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、X'は塩素原子、臭素原子を示し、nは0～3の整数である。)

【請求項2】前記ポリエーテル変性シリコンオイルが下記式[3]で表されるポリエーテル変性シリコンオイルであることを特徴とする請求項1に記載の低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液。

【化1】

【0005】さらに、このような多層配線を有する構造では、0.3μm以下の半導体装置においては、金属配線間隔が狭くなるため、静電誘導による金属配線のインピーダンスが増大し、応答速度が遅れたり、消費電力が増大したりするなどの問題もある。このため、半導体基板とアルミニウム配線層などの金属配線層との間、あるいは金属配線層間に設けられる層間絶縁膜には、比誘電率を3以下にすることが必要とされている。

【0006】またカラー液晶表示装置として、ガラス基板上にTFT(薄膜トランジスタ)素子とITO画素電極などで構成される電極板と、ガラス基板上にカラーフィルターおよび透明電極が順次形成されている対向電極板とを有し、電極板と対向電極板との間に液晶層が充填されてなる液晶表示セルを備えたマトリクス形カラー液晶表示装置が知られている。上記のような液晶表示セルでは、表示の高精細化のために画素の高開口率化が進められており、画素電極とTFT素子のオーバーラップ構造が提案されている。

【0007】このような液晶表示セルでは、画素電極とTFT素子間のクロストークや画素電極表面の段差により、電界が不均一になり、液晶表示セル内部に封入された液晶材料の配向が乱れたり、表示画像に色むらなどの画素むらが生じやすいといった傾向がある。このため、TFT素子とITO画素電極の層間に低誘電率な平坦化膜(層間絶縁膜)を設けることで液晶材料の配向乱れを防止することが提案されている。

【0008】上記のような目的で用いられている層間絶縁膜は、一般にプラズマCVD法、スパッタリング法などの気相成長法または被膜形成用塗布液を用いて絶縁膜を形成する塗布法によって基板上に形成されている。

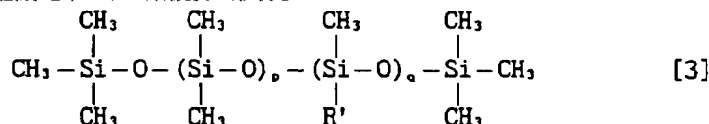
【0009】しかしながら、プラズマCVD法などの気相成長法では、得られる被膜の比誘電率は、フッ素ドープシリカ膜の3.5が限界と言われており、比誘電率が3以下の被膜を形成することは難しいという問題がある。

【0010】また、フッ素添加ポリイミド樹脂やフッ素系樹脂からなる塗布液を用いて形成された被膜は、比誘電率が2程度となるものの、被塗布面との密着性が悪く、また、微細加工に用いるレジスト材料との密着性も悪く、耐薬品性、耐酸素プラズマ性に劣るなどの欠点がある。

【0011】さらにまた、従来から用いられているアルコキシシランの部分加水分解物を含むシリカ系被膜形成用塗布液を用いて被膜を形成しても、比誘電率が2.5程度の被膜が得られるが、塗布面との密着性が悪いという欠点がある。

【0012】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、比誘電率が低く、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れるとともに、耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、かつ被塗布面の凹凸を高度に平坦化し得るような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液およびこのような低誘電率シリカ系被膜が形成された*



【0016】（式中、R'は、 $-\text{O}(\text{R}_2-\text{O})_c\text{R}_4$ 、 $-\text{O}(\text{R}_2-\text{O})_c(\text{R}_3-\text{O})_d\text{R}_4$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-(\text{R}_3-\text{O})_d\text{R}_4$ 、 $-\text{R}_3\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{O}-\text{R}_4)_d$ 、 OR_4 で表される基を示し、 R_1 は水素原子または炭素数1～8の炭化水素基であり、 $\text{R}_2\sim\text{R}_4$ は炭素数1～8の炭化水素基であり、a,b,cおよびdは整数である。）

本発明に係る被膜付基材は、上記塗布液を用いて形成された比誘電率が3以下の低誘電率シリカ系被膜を有することを特徴としている。

【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液および被膜付基材について具体的に説明する。

【0018】[低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液]本発

* 基材を提供することを目的としている。

【0013】

【発明の概要】本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、(i)ポリエーテル変性シリコンオイルと、(ii)下記一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは下記一般式[2]で表されるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有することを特徴としている。

【0014】 $\text{X}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$... [1]

$\text{X}_n\text{SiX}'_{4-n}$... [2]

（式中、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、Rは炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、X'は塩素原子、臭素原子を示し、nは0～3の整数である。）前記ポリエーテル変性シリコンオイルは、下記式[3]で表されるポリエーテル変性シリコンオイルであることが好ましい。

【0015】

【化2】

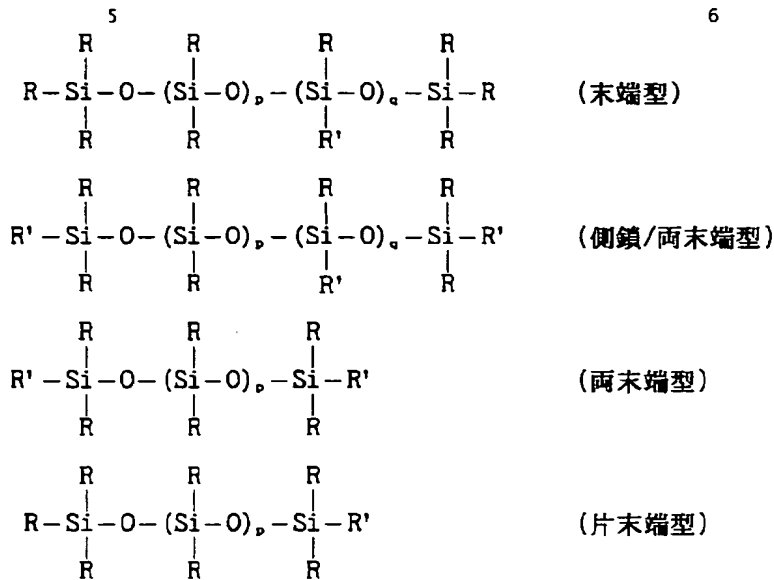
明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、(i)ポリエーテル変性シリコンオイルと、(ii)一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは一般式[2]で表されるハロゲン化シランの加水分解物との反応物を含有している。

30 ポリエーテル変性シリコンオイル

本発明で使用するポリエーテル変性シリコンオイルは、シリコンオイルの分子構造中にポリエーテルを含む基が導入されたものであり、たとえば、以下に示するようなポリエーテル変性シリコンオイルが挙げられる。

【0019】

【化3】

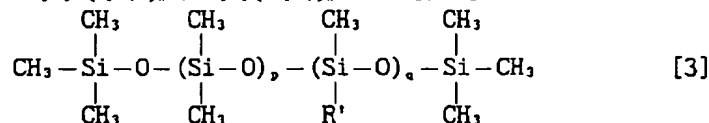


【0020】式中、Rはメチル基またはフェニル基を示し、pおよびqは整数を示す。R'は、 $-\text{O}(\text{R}_1-\text{O})_n\text{R}_1$ 、 $-\text{O}(\text{R}_2-\text{O})_n(\text{R}_3-\text{O})_m\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-(\text{R}_5-\text{O})_n\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_5\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{O}-\text{R}_6)_n\text{OR}_1$ で表される基を示し、 R_1 は水素原子または炭素数1~8の炭化水素基であり、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_6$ は炭素数1~8の炭化水素基であり、a,b,cおよびdは整数である。このようなR'としては、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{H}$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_n$ 、 20^*OH 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{OH}$ などが挙げられる。

【0021】このうち、本発明では、下記一般式[3]で表される側鎖型ポリエーテル変性シリコンオイルが好ましい。

【0022】

【化4】



【0023】このようなポリエーテル変性シリコンオイルは、従来公知の方法で製造することが可能であり、たとえば(i)ジメチルポリシロキサンと炭素-炭素二重結合を分子末端に有するポリエーテルとを白金触媒存在下で付加反応する方法、(ii)ジメチルポリシロキサンと分子鎖末端に水酸基を有するポリエーテルによる脱水素反応させる方法、(iii) $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 基を有するアミノ変性シロキサンとグルンジル基を有する化合物とを反応させる方法などがある。

【0024】このようなポリエーテル変性シリコンオイルは、シリカ系被膜成膜後の熱処理により容易に分解し、疎水性でかつ空隙を多く含む多孔質を形成する。アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物本発明では、下記一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは下記一般式[2]で表されるハロゲン化シランの加水分解物が使用される。

【0025】



式中、Xは水素原子、フッ素原子または炭素数1~8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、Rは炭素数1~8のアルキル基、アリール基またはビニル基を示し、X'は塩素原子、臭素原子を示し、nは0~3の整数である。

【0026】一般式[1]で表されるアルコキシシランとして、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチル

ジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0027】一般式[2]で表されるハロゲン化シランとしては、トリクロロシラン、トリプロモシラン、ジクロロシラン、フルオロトリクロロシラン、フルオロトリプロモシランなどが挙げられる。

【0028】本発明で使用する加水分解物は、上記一般式[1]で表されるアルコキシシランまたは上記一般式[2]で表されるハロゲン化シランを、水、有機溶媒および触媒の存在下に加水分解・重縮合させて得られる。このような加水分解・重縮合方法としては、従来公知の方法が挙げられる。

【0029】有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が使用される。

【0030】触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸、または金属セッケンなどの水溶液中で酸性を示す化合物、アンモニア、アミン、アルカリ金属水素化合物、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤などの塩基性化合物が挙げられる。

【0031】加水分解に必要な水は、アルコキシシランを構成するSi-OR基、またはハロゲン化シランを構成するSi-X'基1モル当たり、通常、0.1~5モル、好ましくは0.1~2モルの量で用いられる。触媒の添加量は、アルコキシシランまたはハロゲン化シラン1モル当たり0.001~1モルであることが望ましい。

【0032】このようにして得られた加水分解物の数平均分子量は、1000~50000、好ましくは2000~20000(ポリスチレン換算分子量)であることが望ましい。

ポリエーテル変性シリコーンオイルと前記加水分解物との反応物

本発明では、前記ポリエーテル変性シリコーンオイル(A)と前記加水分解物(B)との反応物が使用される。

【0033】この反応物は、ポリエーテル変性シリコーンオイル中のポリエーテル基とアルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物とが、反応・結合したものであって、ポリエーテル変性シリコーンオイル(A)が前記加水分解物(B)の骨格中に導入されていると考えら

れる。

【0034】上記反応物は、ポリエーテル変性シリコーンオイル(A)と前記加水分解物(B)とを混合した後、約100℃以下、好ましくは80℃以下の温度で、0.5~20時間、好ましくは0.5~3時間加熱処理を行うことによって得られる。

【0035】このとき、ポリエーテル変性シリコーンオイル(A)と前記加水分解物(B)との重量比(B)/(A)は1~50、好ましくは1~20であることが望ましい。重量比(B)/(A)が1よりも小さいと、被塗布面との密着性、機械的強度、耐薬品性(耐アルカリ性など)が劣り、耐クラック性、被塗布面の平坦化性能が悪くなることがある。

【0036】このような反応物を用いて、シリカ系被膜を形成すると、

①反応物中のポリエーテル変性シリコーンオイル(A)成分が製膜後の加熱処理により容易に熱分解して疎水性の多孔質(ボイド)を形成し、

②反応物中の加水分解物(B)成分が、ボイドへの水の再吸着を防止するため、耐熱性に優れ、かつ比誘電率が低く経時変化が少ないシリカ系被膜を形成することができる。

【0037】このような反応物を含む塗布液を基材上に塗布し、酸素含有ガス雰囲気下(たとえば、1000ppm酸素含有窒素ガス)、400℃で焼成して得られたシリカ系被膜を、一週間常温放置した後、FT-IRスペクトルを測定しても、OH基に起因するピークが測定されず、このため得られた被膜の比誘電率値が大きくなることはない。

低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液の調製

本発明に係る低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液は、上記アルコキシシランまたはハロゲン化シランの加水分解物と上記ポリエーテル変性シリコーンオイルとを混合し、加熱処理を行ったのち、ロータリーエバポレーターでメチルイソブチルケトンに溶媒置換し、生成したアルコールや水分を完全に除去したのち、固形分濃度を5~40重量%、好ましくは10~30重量%に調製することによって得られる。

【0038】また、このような低誘電率シリカ系被膜形成用塗布液には、充填剤が含まれていてもよく、充填剤としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ルテニウム、チタン酸バリウム、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、マイカ、カオリン、タルクなどが挙げられる。

【0039】[低誘電率シリカ系被膜付基材]本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材は、上記のような塗布液を用いて形成された比誘電率が3以下の低誘電率シリカ系被膜を有する基材である。

【0040】このような被膜付基材は、上記の塗布液を各種基材表面に塗布したのち、加熱することによって得

られる。塗布法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、転写印刷法などの方法が挙げられる。また、塗布後の加熱温度は、通常、300～450℃、好ましくは350～400℃である。この加熱は、窒素などの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、これにより比誘電率の低い被膜が得られる。

【0041】このような加熱硬化処理に際し、紫外線照射または電子線照射、プラズマ処理などの塗膜の硬化処理を併用してもよい。このようにして形成される低誘電率シリカ系被膜の膜厚は、被膜を形成する基材、その目的などによって異なるが、たとえば半導体装置におけるシリコン基板上の場合は通常1000～2500Å程度であり、多層配線層間絶縁膜の場合は通常3000～5000Å程度である。

【0042】本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材としては、具体的に、半導体装置、液晶表示装置、多層配線構造を有するLSI素子およびプリント回路基板、ハイブリッドIC、アルミナ基板などの電子部品、位相シフト付フォトマスク、三層レジストなどが挙げられる。

【0043】半導体装置では、シリコン基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面またはPN接合部分上などに、低誘電率シリカ系被膜が形成されている。また、カラー液晶表示装置における液晶表示セルでは、TFT素子とITO画素電極の層間に上記低誘電率シリカ系被膜が形成されている。

【0044】さらに位相シフト付フォトマスクの位相シフトおよび三層レジストでは、中間層に低誘電率シリカ系被膜が形成されている。さらにまた上記電子部品では、平坦化膜として低誘電率シリカ系被膜が形成されている。

【0045】

【発明の効果】本発明に係るシリカ系被膜形成用塗布液によれば、比誘電率が低く、しかも被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、同時に耐クラック性に優れた絶縁膜を形成でき、しかも*

*被塗布面の凹凸を高度に平坦化することができる。

【0046】本発明に係る低誘電率シリカ系被膜付基材は、比誘電率が3以下と低く、被塗布面との密着性、機械的強度、耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、かつ耐クラック性および耐熱性に優れた被膜を有しており、しかも被塗布面の凹凸が高度に平坦化されている。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

10 【0048】

【製造例】

1. アルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物の調製

(1) トリエトキシシラン250gとメチルイソブチルケトン750gとを混合した混合液に、0.01重量%の塩酸水溶液1000gを添加し、攪拌しながら50℃で1時間反応させた。静置後、上層のメチルイソブチルケトン溶液を分取し、加水分解物(A)を得た。

20 【0049】(2) トルエン溶媒中で、トルエンスルホン酸水和物を用いてトリクロロシランの加水分解を行う方法で、トリクロロシランの加水分解を行い、得られたハイドロジェンシルセスキオキサンをメチルイソブチルケトンに溶解した(加水分解物(B))。

2. 被膜形成用塗布液の調製

上記のようにして得られたアルコキシシランおよびハロゲン化シランの加水分解物(A)および(B)とポリエーテル変性シリコーンオイル(信越シリコーン製、KF618)を表1に記載の割合で混合し、50℃で5時間加熱処理した。その後、ロータリーエバポレーターで再度メチルイソブチルケトンに溶媒置換して、加熱処理により生成するアルコールや水分を完全に除去して、固形分濃度が20重量%の被膜形成用塗布液①～⑥を調製した。

【0050】

【表1】

表1

塗布液	加水分解物	重量比(加水分解物/ポリエーテル変性シリコーンオイル)
①	(A)	95/5
②	(A)	80/20
③	(B)	90/10
④	(B)	70/30
⑤	(A)	100/0 **
⑥	(B)	100/0 **

* **は、ポリエーテル変性シリコーンオイルを含まず

【0051】

【実施例1～4、比較例1および2】

半導体装置

製造例で調製した被膜形成用塗布液①～⑥を、それぞれ

50 最小0.25μルールの金属配線が施された半導体基板上にスピンコート法で塗布し、250℃で3分間乾燥した。その後、窒素雰囲気および酸素を1000rpm含有する窒素ガス雰囲気中で400℃、30分間焼成してシリカ系被膜を形成

した。形成されたシリカ系被膜はいずれも5000Åであった。さらにこれらの膜上に上層の金属配線を形成し、半導体装置を作成した。

【0052】このようにして得られたそれぞれの半導体装置のシリカ系被膜の平坦化特性、比誘電率を測定した*

表2

	塗布液	平坦化特性	比誘電率	
			窒素雰囲気焼成後	酸素雰囲気焼成後
実施例1	①	良	2.5	3.0
実施例2	②	良	2.4	2.8
実施例3	③	良	2.4	3.0
実施例4	④	良	2.3	2.9
比較例1	⑤	良	2.9	4.5
比較例2	⑥	良	2.8	4.2

【0054】表2より、実施例のシリカ系被膜は、比較例のシリカ系被膜と比べ、酸素を1000rpm含有する窒素ガス雰囲気中の焼成後であっても比誘電率の変化がほとんどない。

【0055】

【実施例5～8、比較例3および4】

カラー液晶表示装置

製造例で調製した被膜形成用塗布液①～⑥を、TFT素子が形成されたガラス基板上塗布し、加熱処理をして低誘電率シリカ系被膜を形成した。その後、上層にITO画素電極、ポリイミド配向膜を形成し、ガラス基板上に※

*結果を表2に示す。なお、平坦化特性は被膜形成後の基材の断面をSEM型電子顕微鏡で観察し、比誘電率は水銀ブローブ法で測定した。

【0053】

【表2】

20

※カラーフィルターおよび透明電極、ポリイミド配向膜が順次形成されている対向電極板と貼り合わせた。次いでその間に液晶層を充填し液晶表示セルを備えたマトリックス形カラー液晶表示装置を作成した。

【0056】このようにして得られたカラー液晶表示装置のシリカ系被膜の平坦化特性、クロストークの有無、表示特性を表3に示す。なお、クロストークの有無は目視で、表示特性は輝度、コントラスト比で判定した。

【0057】

【表3】

表3

	塗布液	平坦化特性	クロストーク	表示特性
実施例5	①	良	なし	良い
実施例6	②	良	なし	良い
実施例7	③	良	なし	良い
実施例8	④	良	なし	良い
比較例3	⑤	良	あり	劣る
比較例4	⑥	良	あり	劣る

【0058】表3より、実施例のシリカ系被膜は、比較例のシリカ系被膜と比べ、クロストークがなく、表示特★40

★性に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北浜町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内